

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-124721
(43)Date of publication of application : 14.05.1990

(51)Int.CI.

C01G 37/04

(21)Application number : 63-275761

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.1988

(72)Inventor : SUGIYA TADASHI

SHIMURA SEIJI

HARA YOSHIFUSA

ASHIZAWA MASAKADO

(54) PRODUCTION OF CHROMIUM CHLORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain high purity chromium chloride by bringing a soln. of crude chromium chloride contg. iron ions into contact with an extracting soln. contg. trialkylphosphine oxide to extract the iron ions, removing the extracted iron ions from the extracting soln. and circulating the extracting soln.

CONSTITUTION: An extracting soln. contg. trialkylphosphine oxide such as trioctylphosphine oxide is prep'd. A soln. of crude chromium chloride contg. iron ions as an impurity is brought into contact with the extracting soln. to extract and separate the iron ions. The extracted iron ions are then removed from the extracting soln. by back extraction and the extracting soln. is circulated and used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平2-124721

⑬ Int. Cl.
C 01 G 37/04

識別記号 庁内整理番号
8216-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)5月14日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑮ 発明の名称 塩化クロムの製造法

⑯ 特願 昭63-275761
⑰ 出願 昭63(1988)10月31日

⑱ 発明者 杉 矢 正 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社
研究開発部内
⑲ 発明者 志村 征爾 東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社
研究開発部内
⑳ 発明者 原 義房 東京都千代田区岩本町2丁目6番10号 日本化学工業株式
会社開発部内
㉑ 発明者 芦沢 正矩 東京都千代田区岩本町2丁目6番10号 日本化学工業株式
会社開発部内
㉒ 出願人 日本化学工業株式会社 東京都江東区亀戸9丁目15番1号
㉓ 代理人 弁理士 高畠 正也

明細書

1. 発明の名称

塩化クロムの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 不純物として鉄イオンを含む粗製塩化クロム溶液にトリアルキルホスフィンオキサイド含有液を接触して粗製塩化クロム溶液から鉄イオンを抽出分離し、次いでこのトリアルキルホスフィンオキサイド含有液を逆抽出して、鉄イオンを除去し、これを循環使用することを特徴とする塩化クロムの製造法。

2. トリアルキルホスフィンオキサイドは、トリオクチルホスフィンオキサイドである請求項1記載の塩化クロムの製造法。

3. トリアルキルホスフィンオキサイドは、鉄イオン量の1.5倍モル以上の使用である請求項1又は2記載の塩化クロムの製造法。

4. トリアルキルホスフィンオキサイド含有液に

よる粗製塩化クロム溶液から鉄イオンの抽出分離は、該クロム溶液の理論 pH が 0.1 以下である請求項1、2 又は3 記載の塩化クロム溶液の製造法。
5. 鉄イオン抽出後のトリアルキルホスフィンオキサイドの逆抽出は希硫酸で行う請求項1記載の塩化クロムの製造法。

6. 鉄イオン抽出後のトリアルキルホスフィンオキサイドの逆抽出はシュウ酸水溶液で行う請求項1記載の塩化クロムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、塩化クロムの製造法に関し、更に詳しくは鉄イオンを実質的に含有しない高純度塩化クロム水溶液の製造法に関する。

【従来の技術】

従来、塩化クロムの製造方法としてはクロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得た重クロム酸ソーダ溶液に硫酸を加え、有機物で還元して硫酸クロム溶液とし、これに苛性ソーダまたはソーダ灰を加

えて水酸化クロムまたは炭酸クロムの沈殿を造り、沪過、水洗した後、塩酸を加えて溶解する方法が採用されていた。

また、クロム鉱石を炭素還元剤を用いて電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを硫酸で抽出処理し、この溶液を電気分解して金属クロムとし、金属クロムに塩酸を加えて塩化クロムを製造する方法、あるいはクロム鉱石を炭素還元剤を用いて電気炉で還元して得た高炭素フェロクロムを塩酸に溶解し、この溶解液にアミンまたはメチルイソブチレン等の有機溶媒と接触させて抽出液中の鉄分を抽出分離して塩化クロムを製造する方法も知られている（特開昭62-78117号公報）。

〔発明が解決しようとする課題〕

これら従来法のうち、水酸化クロムまたは炭酸クロムを塩酸で溶解する方法は、硫酸クロムに苛性ソーダまたはソーダ灰を加えて得た水酸化クロム沈殿または炭酸クロム沈殿の水洗が大変難しく、水酸化クロムまたは炭酸クロム中のナトリウムまたは硫酸塩等の不純物を除くことができず、高純度

度の塩化クロム溶液が得られにくい。

また、高炭素フェロクロムを硫酸で処理する方法は、分離する際には鉄合有物の処理量が多くなり、無害化処理など多大の費用を要する欠点がある。

また、高炭素フェロクロムを硫酸で処理し、MIBKで鉄分を抽出する方法は、この抽出剤のみでは、鉄分をはじめ他の不純金属イオンの除去が不充分なため、更に陽イオン交換樹脂で処理することを必要としている。

このようなことから、本出願人は先に、クロム酸溶液に塩酸及びクロム酸と反応して完全に炭酸ガスと水に分解しうる有機還元剤とを反応させることにより高純度塩化クロムの製造を開発した（特開昭62-333647号）。

しかし、この方法も、主として原料のクロム酸液の純度に左右されることから、原料やその後の工程において混入した鉄イオンの除去法については解決されない。

近時、塩化クロム溶液がレドックス・フロー形

電池の負極液として注目されているが、その用途に適用する塩化クロム溶液にあっては、特に鉄イオンの存在は電池の使用効率を著しく低下させるために実質的に避けなければならない。

本発明は、これらの欠点を解消し、不純物特に鉄イオンが極めて少ない高純度塩化クロム溶液の工業的な製造法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記の目的を達成するための本発明による塩化クロムの製造法は、不純物として鉄イオンを含む粗製塩化クロム溶液にトリアルキルホスフィンオキサイド含有液を接触して粗製塩化クロム溶液から鉄イオンを抽出分離し、次いでこのトリアルキルホスフィンオキサイド含有液を逆抽出して鉄イオンを除去し、これを循環使用することを構成上の特徴とするものである。

以下、本発明について説明する。

本発明に適用できる粗製塩化クロムは、鉄イオンを含有するものであれば、特にその製造履歴は問わない。

例えば、無水クロム酸を出発原料として、これを塩酸の存在下で有機還元して調製するもの、フェロクロムを出発原料としてこれを塩酸溶解するもの、あるいは水酸化クロムと塩酸との反応により調製するもの等が挙げられ、不純物として鉄イオンを含有しているものである。

この鉄イオンは、多くの場合 Fe^{++} として存在するか、 Fe^{++} にあたっては後述する抽出操作に際し、予め無水クロム酸や過酸化水素等で酸化処理を施し、完全に Fe^{++} にしておくことが必要である。

本発明は、このような粗製塩化クロム溶液から鉄イオンを抽出分離するための抽出剤として、トリアルキルホスフィンオキサイド含有液を用いることが、その特徴の一つとなっている。

トリアルキルホスフィンオキサイド (R_3PO) は、水又は陰性水溶液において実質的に不溶性のものでなければならず、多くの場合、Rが炭素数6~12のアルキル基をもつ、トリアルキルホスフィンオキサイドが適当である。

この理由は、炭素数が6未満のアルキル基をもつものにあっては、真氣や水への溶解度があつて不適であり、又逆に炭素数12を超えるものにあっては、工業的に産業上の都合から余り有利でないことによる。本発明では、特にトリオクチルホスフィンオキサイド ((C₈H₁₇)₂PO、以下「TOP」) という) が有利に用いられる。

同様に、抽出溶媒も実質的に水又は酸性水溶液に不溶性の有機溶媒であることが必要で、R₂POを溶解し、かつ不活性のものであれば特に限定はない。

このような溶媒としては、例えばケロシン、シクロヘキサン及び四塩化炭素等が挙げられる。

従って、本発明においてトリアルキルホスフィンオキサイド含有液というのは、有機溶媒にトリアルキルホスフィンオキサイドを溶解して均一液とした抽出剤のことといふ。

かかる抽出剤を用いて粗製塩化クロム溶液から鉄イオンを抽出分離するプロセスは、次のとおりである。

なお、本発明において理論pHというのは、粗製塩化クロム溶液中の水素イオン濃度を解離度100%として計算して求めた値をいう。

従って、粗製塩化クロム溶液のpHが高い場合には、必ず塩酸を添加して低いpH溶液に調整しておくことが好ましいが、もっとも抽出操作の際にpH調整をしてよい。

なお、両液の接触混合方法は特に限定はなく、常温にて少なくとも10分以上充分に混合することにより行えよい。

上記抽出操作は比較的短時間で完了し、また抽出後の水相と有機相との分相も良好であるから、効果的に鉄イオンを抽出分離できる。

更に、抽出後の塩化クロム溶液中の有機物の混入も実質的にならない。

次いで、上記により抽出分離した鉄イオン含有のトリアルキルホスフィンオキサイド含有液は、所望の水溶液で前記と同様の抽出条件にて接触混合することにより水相に鉄イオンを移行せしめ、いわゆる逆抽出 (stripping) される。

即ち、抽出剤の使用量は、溶有する鉄イオンの量に対しR₂POとして1.5倍モル以上であり、特に1.60~3.0倍モルが好適である。

この理由は、1.5倍モル未満にあたっては、鉄イオンの抽出率が著しく低下するからであり、又上限は特に限界されないが、経済的理由と同時に3倍モルを超えると、抽出率が飽和するか若干低減する傾向にあるから、実質的には3倍モルが上限となる。

なお、粗製塩化クロム溶液と本発明に係る抽出剤との接触における容量比は、分離操作を考慮して所望の割合が設定できるが、多くの場合1:1を中心にしてその前後の割合がとられる。

次に、抽出に際しては粗製塩化クロムの理論pHが0.1以下、好ましくは0以上であることが必要である。

この理由は、0.1を越える高いpHにあっては、抽出率が著しく低下するとともに、Fe⁺⁺⁺とCr⁺⁺⁺の選択的分離が不完全となる傾向となるからである。

逆抽出の方法は、希塩酸水溶液又は、Fe⁺⁺⁺をFe⁺⁺に転換しうる還元剤含有の水溶液にて接触混合することにより行われる。

前者においては、塩酸濃度が低いほど逆抽出率は高くなり、逆抽出率の観点からでは水のみでもよいが、反面分離が不安定となって分離が不完全となることから、0.1N以下の塩酸水溶液であるのがよい。

また、この鉄イオンの逆抽出率は先の抽出率に比べて低いので数段の抽出操作が必要であり、3段以上好ましくは5段程度を採用することが望ましい。

後者においては、例えばショウ酸の如き還元剤水溶液がよく、これによってFe⁺⁺⁺がFe⁺⁺に還元されると速やかに水相へ移行するので、ほぼ完全に逆抽出が達成できる。

この場合還元剤の使用量は、前記還元に要する理論量以上であれば特に限界はなく、経済的に設定すればよい。

従って、効率の点から後者の方が有利であるが、

特開平2-124721 (4)

いずれの方法を採用するかは経済的観点から決定すればよい。

かくして、鉄イオンを逆抽出して再生されたトリアルキルホスフィンオキサイド含有液は、再び粗製塩化クロム溶液の抽出剤として循環使用する。

この再生抽出剤中には一定レベルで鉄イオンを含有することになるが、その使用において実質的に支障となることはない。

(作用)

鉄イオンを含有する粗製塩化クロム溶液に、トリアルキルホスフィンオキサイド含有液と混合することにより、鉄イオン(Fe⁺⁺⁺)を選択的に有機層に移行せしめて抽出分離する。

次に、鉄イオンを含有する抽出後のトリアルキルホスフィンオキサイド含有液と硫酸水溶液あるいはシウ酸の如き還元剤水溶液とを混合して鉄イオンを水層に移行せしめて逆抽出することにより、トリアルキルホスフィンオキサイド含有液が再生される。

この再生抽出剤を循環使用する機構を介して鉄

イオン含有の粗製塩化クロム溶液から鉄イオンが効率的に除去され、高純度塩化クロム溶液を得ることが可能となる。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例1～9

第1表に示す鉄イオン(Fe⁺⁺⁺)を含むCrとして6wt%の各種塩化クロム溶液(理論pH=-0.68～-0.69)500mlと20wt/vol%のTOPO含有ケロシン溶液の抽出剤500mlとを常温にして15分間振とうした後、15分間静置したところよく分離したので水層と有機層とを分離した。分離後の各塩化クロム溶液中のFe⁺⁺⁺イオン濃度を測定したところ、第1表に示す結果が得られた。

第1表

実施例 No.	塩化クロム溶液中のFe濃度(ppm)		抽出率 (%)
	抽出前	抽出後	
1	22.50	4.02	84.24
2	52.12	5.12	90.18
3	78.63	3.99	94.93
4	105.06	4.32	95.89
5	150.02	5.16	95.56
6	238.08	7.58	96.60
7	438.37	5.39	98.77
8	899.56	4.70	99.48
9	1870.04	3.86	99.79

次いで、鉄イオン抽出後のそれぞれの有機層に0.025N-HCl溶液を同量添加して、上記と同じ条件にて鉄イオンの逆抽出を行ったところ、第2表の結果が得られた。

第2表

実施例 No.	逆抽出率(%)		
	抽出回数1	抽出回数2	抽出回数3
1	20.5	51.3	70.5
2	22.3	51.8	72.3
3	21.3	51.5	72.6
4	23.5	53.4	73.4
5	23.3	53.6	73.8
6	25.3	58.6	78.5
7	27.1	62.5	82.3
8	27.9	63.4	84.3
9	28.2	66.3	85.6

更に、上記で抽出回数3に係る再生抽出剤(No.9)を用いて再び粗製塩化クロム溶液(No.9)より鉄イオンの抽出分離を10回繰り返し行ったところ、第3表の結果が得られた。

なお、Feの分析はICP発光法によった。

第3表

振り返し回数	塩化クロム溶液中のFe濃度(ppm)		抽出率 (%)
	抽出前	抽出後	
1	1870.04	3.90	99.79
10	1870.04	3.85	99.79

実施例10

先の実施例と同様に粗製塩化クロム溶液からTOPO含有抽出剤により除鉄した。次いで、鉄イオン含有抽出剤100mlに鉄イオンの含有量に対し、3倍モルを含有するシウ酸水溶液100mlと常温にて15分間振とうした後15分間静置して鉄イオンの逆抽出を行った。シウ酸水溶液の鉄の分析から結果を第4表に示す。

第4表

実施例 No.	T O P O 抽出剤中のFe濃度(ppm)		逆抽出率 (%)
	逆抽出前	逆抽出後	
1	18.48	0.27	98.42
3	74.64	0.88	98.82
5	144.86	0.36	99.75
7	432.98	0.63	99.85
9	1816.18	0.45	99.98

と共に、該電池用の塩化クロム電解液としても適用できる。

特許出願人 日本化学工業株式会社

代理人 弁理士 高畠正也

以上の結果から判るように、ショウ酸水溶液の逆抽出ではなく完全にT O P O 抽出剤が再生され、これをより確実に循環使用することが明らかとなつた。

〔発明の効果〕

本発明による方法によれば、鉄イオンを含有する粗製塩化クロム溶液から選択的に除鉄された高純度塩化クロムが工業的に有利に製造できる。

鉄イオンの抽出剤として使用するトリアルキルホフィンオキサイドは効果的に再生され、これを循環使用することができる。

本発明に係る方法は、そのままレドックス・フロー形電池の負極液の再生方法として適用できる